

# Ringsynthesen mit Bis(alkylamino)disilanen

Beiträge zur Chemie der Silicium-  
Stickstoff-Verbindungen, 127. Mitteilung

Wannagat, Ulrich  
Schlingmann, Merten

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 24, 1973/74,  
S.79-89



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

# Ringsynthesen mit Bis(alkylamino)disilanen

Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 127. Mitteilung\*

Ulrich Wannagat und Merten Schlingmann\*\*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der  
Technischen Universität Braunschweig  
(Eingegangen am 20. 2. 1974)

## Übersicht

Eine Reihe fünfgliedriger anorganischer Ringsysteme des Typs  $\text{Si}_2 \text{N}_2 \text{El}$  [mit  $\text{El} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{P (III)}, \text{As}, \text{Sb} \text{ und } \text{S (IV)}$ ] sowie zwei Spirane der Ringeinheiten  $\text{Si}_2 \text{N}_2 \text{SiN}_2 \text{Si}_2$  und  $\text{Si}_2 \text{N}_2 \text{SiN}_2 \text{Si}_2 \text{N}$  konnten über Bis(alkylamino)disilane als zentrale Bausteine erstmalig dargestellt werden. Die Wege zu ihrer Synthese sind aus den Schemata 1—3 ersichtlich. Die einzelnen Verbindungen werden in ihren Eigenschaften beschrieben. Die Bestätigung ihrer Struktur erfolgte über Elementaranalyse, Molgewichtsbestimmung, Molrefraktion, kernmagnetische Resonanz-, Massen-, IR- und Ramanspektren.

## Summary

The five-membered inorganic ring systems  $\text{Si}_2 \text{N}_2 \text{El}$  [ $\text{El} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{P (III)}, \text{As}, \text{Sb} \text{ and } \text{S (IV)}$ ] as well as two spiranes of the ring units  $\text{Si}_2 \text{N}_2 \text{SiN}_2 \text{Si}_2$  and  $\text{Si}_2 \text{N}_2 \text{SiN}_2 \text{Si}_2 \text{N}$  could be prepared for the first time via bis(alkylamino)-disilanes as central building blocks. Their synthesis may be taken from schemes 1 to 3. The properties of the novel compounds are described. Confirmation of their structure was achieved by elemental analysis, determination of the molecular weight, molar refractions, nuclear magnetic resonance, mass, infrared and raman spectra.

### 1. Bis(alkylamino)-tetramethyldisilane

Für die Synthese fünfgliedriger anorganischer Ringsysteme schienen Bis-(alkylamino)-tetramethyldisilane geeignete  $\alpha$ ,  $\omega$ -difunktionelle Bausteine zu sein. Sie waren bisher unbekannt. Es gelang uns nunmehr, in den entsprechenden

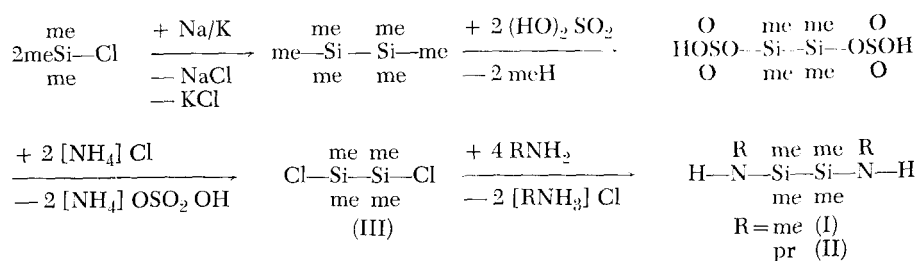
\* 126. Mitt.: U. WANNAGAT und V. PAUL, Monatshefte Chemie (Wien), im Druck.

\*\* Prof. Dr. Ulrich WANNAGAT und Dipl.-Chem. Merten SCHLINGMANN, D-33 Braunschweig, Pockelsstraße 4.

Methyl- (I) und Propylamino-Derivaten (II) zwei Vertreter dieser Substanzklasse zu synthetisieren.

Ihre Darstellung erfolgte durch Alkylaminolyse des *1,2-Dichlortetramethyl-disilazans* (III. Schema 1). Dieses, schon bekannt und im eigenen Arbeitskreis öfters eingesetzt<sup>1,2</sup>, aber etwas unhandlich in der Präparation, konnte durch eine Verbesserung der laboratoriumstechnischen Handhabung in höherer Ausbeute und in von Beginn an ausgezeichneter Reinheit erhalten werden.

Die Gesamtsynthese, von käuflichem Trimethylchlorisilan ausgehend, läßt sich über die folgenden Reaktionsschritte wiedergeben<sup>3</sup>.



Schema 1: Zur Darstellung der Bis(alkylamino)-tetramethyldisilane

Den unbekannten Schritt der letzten Stufe führten wir wie folgt: Man legt in einem mit Rückflußkühler, Einleitungssystem und Rührer versehenen Dreihalskolben 0,5 Mol des Alkylamins (15,5 g meNH<sub>2</sub> bzw. 29,5 g prNH<sub>2</sub>), in 250 ml Petroläther (40/60°) gelöst und auf –60° C (prNH<sub>2</sub> –10°) gekühlt, vor und tropft dazu langsam und unter kräftigem Rühren 0,1 Mol (18,7 g) 1,2-Dichlortetramethyldisilan (III). Nach beendeter Zugabe läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert dann im geschlossenen System unter Luftabschluß vom ausgefallenen Alkylammoniumchlorid, zieht das Lösungsmittel im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ab und destilliert den Rückstand möglichst schonend im Feinvakuum einer Ölpumpe. I fällt dabei in einer Ausbeute von 13,4 g (64%), II von 17,9 g (78%) an.

*1,2-Bis(methylamino)tetramethyldisilan* (I) ist eine klare Flüssigkeit mit schwachem Amingeruch. Sie siedet bei 50° C und 5 Torr. Die aus ihrem Brechungsindex  $n_D^{20}$  1,4551 und ihrer Dichte  $D_4^{20}$  0,8313 [g/ml] ermittelten Molrefraktionen MR<sub>L</sub> nach Lorentz-Lorenz (= 57,57 ml) und MR<sub>E</sub> nach Eisenlohr (= 256,7) stimmen gut mit den aus tabellierten Inkrementen berechneten Werten (57,23 bzw. 259,5) überein. Weitere Strukturbeweise ergeben sich aus den Molekulargewichtsbestimmungen und der totalen Elementaranalyse (Tab. 3), ferner aus dem Protonenresonanzspektrum (Tab. 2). Beim Erwärmen neigt I

<sup>1</sup> U. WANNAGAT und O. BRANDSTÄTTER, Angew. Chem. **75**, 345 (1963); Monatshefte Chemie **94**, 1090 (1963).

<sup>2</sup> U. WANNAGAT und S. MEIER, Z. anorg. allg. Chem. **392**, 179 (1972).

<sup>3</sup> me = Methyl CH<sub>3</sub>, et = Äthyl C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>, pr = n-Propyl CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, ph = Phenyl C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>.

stark zur Kondensation. So geht es teilweise während der Destillation unter Methylaminabspaltung in das bereits bekannte Dekamethyl-tetrasil-diaza-cyclohexan (J in Schema 2; R = me) über<sup>4</sup>.

I löst sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln. Es ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Bereits nach kurzem Stehen an der Luft bilden sich von der Oberfläche her wohlgeformte Kristalle des Oktamethyl-tetrasil-dioxa-cyclohexans<sup>5</sup> (H in Schema 2).

*1,2-Bis(propylamino)tetramethyldisilan* (II) ist wie das Methylanaloge I eine klare, farblose, in inerten organischen Solventien leicht lösliche Flüssigkeit, aber leicht viskos, weniger hydrolyseanfällig und nicht so sehr zur Kondensation neigend. Ihr Siedepunkt liegt bei 47° C und 0,1 Torr. Auch hier erfolgte der Struktur-beweis über Molekulargewichtsbestimmung, totale Elementaranalyse (Tab. 3), Protonenresonanzspektrum (Tab. 2) sowie die über  $n_D^{20}$  1,4520 und  $D_4^{20}$  0,8241 ermittelten Molrefraktionen  $MR_L$  76,17 (ber. 75,84) und  $MR_E$  337,1 (ber. 341,9).

## 2. Die Synthese neuer anorganischer Fünfringsysteme $Si_2 N_2 El$

Nach dem Prinzip der gezielten Kondensation zweier  $\alpha, \omega$ -difunktioneller Bausteine in hoher Verdünnung war in unserem Arbeitskreis die Synthese von über 40 neuen anorganischen Ringsystemen gelungen<sup>6</sup>. Es stellten sich nunmehr die Bis(alkylamino)tetramethyldisilane als besonders bevorzugte viergliedrige Bausteine heraus, die nach dem Syntheseprinzip  $4 + 1 \rightarrow 5$  mit eingliedrigen Bausteinen des Typs  $ElCl_2$  leicht zu fünfgliedrigen Ringsystemen  $Si_2 N_2 El$  verbunden werden konnten (Schema 2). Als  $ElCl_2$ -Bausteine wurden herangezogen:  $phBCl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $mePCl_2$ ,  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$  und  $OSCl_2$ . Als HCl-Fänger diente in jedem Fall das Triäthylamin; es war nicht nötig, wie bei vielen anderen Ringsynthesen, die NH-Gruppen zuvor zu metallieren. Die Kondensation lief bereits bei Temperaturen von -75° C ab, und Ausbeuten zwischen 40 und 70% wurden erreicht, — für Ringsynthesen nach dem erwähnten Prinzip sehr achtbare Resultate.

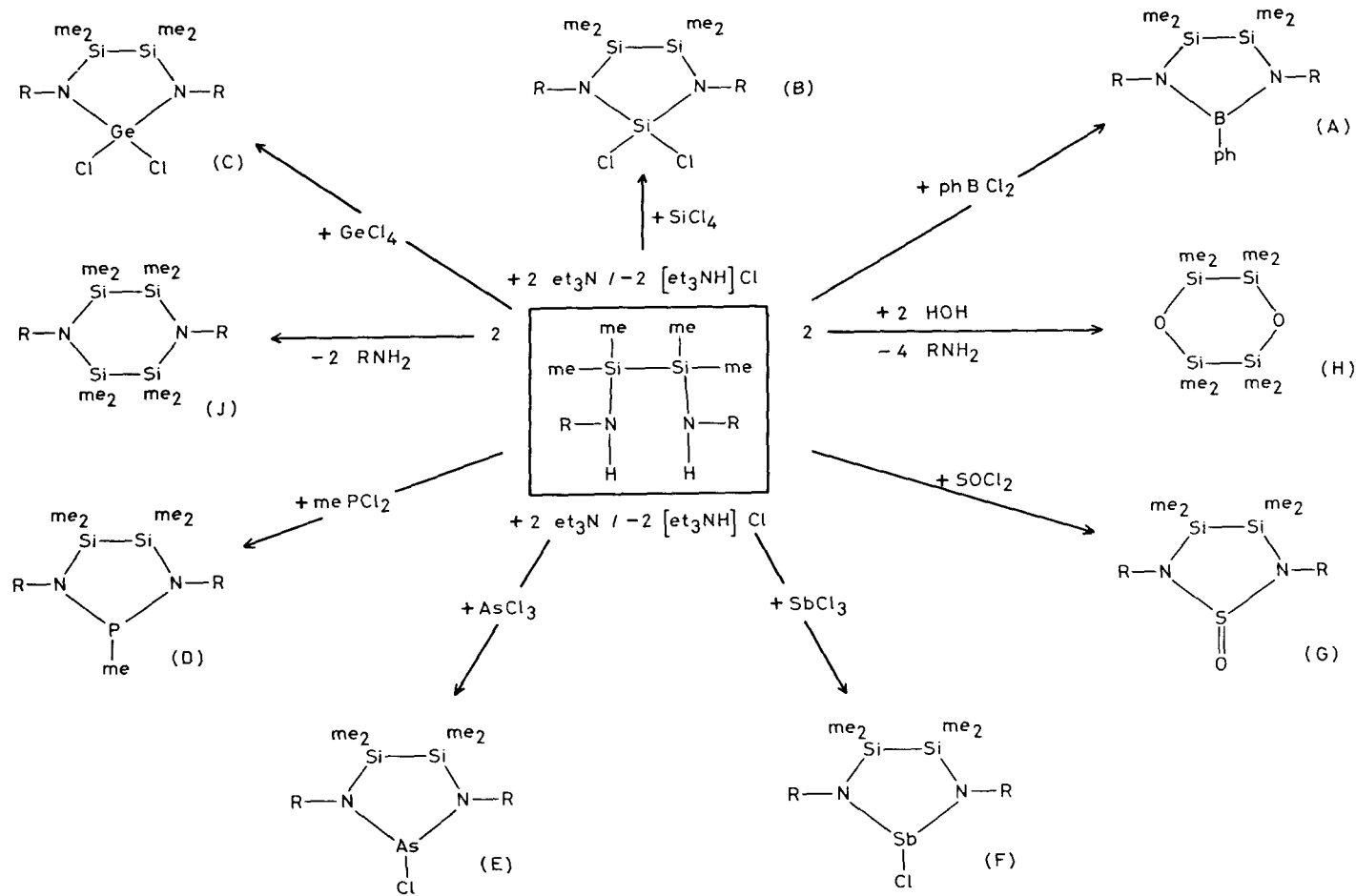
So konnten nunmehr die sechs neuen anorganischen Fünfringsysteme der Bora- (A), Germa- (C), Phospha (III)- (D), Arsa- (E), Stibia- (F) und Thia (IV)- (G) — Disila-diaza-cyclohexane aufgebaut werden. Das Sila-Analoge (B) war von uns zuvor<sup>4</sup> bereits nach dem Syntheseprinzip  $2 + 3 \rightarrow 5$  aus III und metalliertem Bis(methylamino)-dimethylsilan erhalten worden, doch bietet die neue  $4 + 1 \rightarrow 5$ -Variante einen wesentlich leichteren Zugang hierzu und auch vielfältige Variationsmöglichkeiten. Für die abgekürzten Ringsymbole (A) bis (J) des

<sup>4</sup> U. WANNAGAT und O. BRANDSTÄTTER, Monatshefte Chemie **97**, 1352 (1966).

<sup>5</sup> M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. YAMAMOTO, J. NAKAJIMA und K. SHIINA, J. org. Chem. **21**, 1264 (1956).

<sup>6</sup> U. WANNAGAT, Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973).

Schema 2: Zur Synthese anorganischer Fünf- und Sechsringsysteme aus Bis(alkylamino)disilanen



Schema 2 bedeuten in dieser Arbeit die Laufnummern 1 stets Methyl- ( $R = \text{me}$ ), 2 stets Propyl-derivate ( $R = \text{pr}$ ; vgl. auch Tab. 1).

Tabelle 1: Schmelz- und Siedepunkte  
sowie Ausbeuten der neu dargestellten Verbindungen gemäß Schemata 1 bis 3

Lfd. Nr.	R	Schmp. [°C]	Sdp. [°C] [Torr]	Ausb. [%]	Lfd. Nr.	R	Schmp. [°C]	Sdp. [°C] [Torr]	Ausb. [%]		
I	me		50	5	64	D 1	me	—8	60	0,1	49
II	pr		47	0,1	78	E 1	me	56	85	0,1	67
A 1	me	49	69	0,1	59	E 2	pr	29	99	0,1	50
B 1	me	55	69	1	69	F 1	me	42	Zers.		45
B 2	pr	40	79	0,1	55	G 1	me	113			41
B 3*	me	27			98	K 1	me	107			44
C 1	me	58			49	L 1	me	51	93	0,3	13

\* mit  $\text{CH}_3 \text{NH}$  statt Cl an Si

#### Allgemeine Darstellung:

In einer ähnlichen Apparatur wie zur Darstellung von I und II werden 0,05 Mol des Bis(alkylamino)tetramethyldisilans (8,8 g I bzw. 11,6 g II) in 700 ml Petroläther gelöst und auf  $-75^\circ$  gekühlt. Hinzu kommen 15 g (0,15 Mol) Triäthylamin. Dann tropft man, stets bei  $-75^\circ$ , unter kräftigem Rühren und striktem Ausschluß von Feuchtigkeit, langsam eine Lösung von 0,05 Mol des betreffenden Elementdichlorides, in 100 ml Petroläther/Diäthyläther (3:1) gelöst, hinzu (7,9 g  $\text{phBCl}_2$ ; 8,5 g  $\text{SiCl}_4$ ; 10,7 g  $\text{GeCl}_4$ ; 5,8 g  $\text{mePCl}_2$ ; 9,1 g  $\text{AsCl}_3$ ; 11,4 g  $\text{SbCl}_3$ ; 5,9 g  $\text{SOCl}_2$ ). Unter weiterem Rühren läßt man innerhalb 8 bis 10 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid und zieht das Lösungsmittel und überschüssiges Triäthylamin im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ab. Die meisten Verbindungen fallen dabei fest an und können aus Petroläther umkristallisiert werden. Nur B 2, D 1 und E 2 müssen durch vorsichtige fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt werden. Die jeweiligen Ausbeuten sind in Tab. 1 niedergelegt.

Alle so dargestellten einzelnen Verbindungen können dem Schema 2 bzw. der Tabelle 1 entnommen werden. Als Kristalle wie als Flüssigkeiten fallen sie farblos an. Die Schmelzpunkte liegen in der Regel unterhalb  $100^\circ \text{C}$ , nur die Schwefelverbindung G 1 macht hierbei eine Ausnahme. Während eine Reihe der fest vorliegenden Verbindungen gut destillierbar ist, — im Vakuum bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes liegen —, zersetzen sich die Antimon- (F 1) und die Schwefelverbindung (G 1) leicht bei Temperaturerhöhung. Alle Verbindungen lösen sich gut in organischen inerten Lösungsmitteln. Alle Verbindungen sind weiterhin außerordentlich hydrolyseempfindlich. Liegt das bei den Derivaten mit verbliebener  $\text{ElCl}$ -Gruppierung nahe (A, B, C, E, F), so überrascht es ein wenig im Falle der Derivate D 1 und G 1.

Tabellel 2: Protonenresonanzspektren der neu dargestellten Verbindungen  
(Lage in  $\tau$  [ppm]; in Klammern relative Intensitäten; Lösungsmittel als innerer Standard)

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Chemische Verschiebungen für die Gruppen						
		B—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N—CH <sub>3</sub>	N—CH <sub>2</sub> —C***	P—CH <sub>3</sub> *	C—CH <sub>2</sub> —C***	C—CH <sub>3</sub> **	Si—CH <sub>3</sub>
I	Benzol		7,48 (6)					9,78 (12)
II	Benzol			7,23 (4)		8,63 (4)	9,06 (6)	9,81 (12)
A 1	Benzol	2,84 (5)	7,60 (6)					9,77 (12)
B 1	Benzol		7,44 (6)					9,86 (12)
B 2	Benzol			7,00 (4)		8,34 (4)	9,13 (6)	9,86 (12)
B 3	Benzol		7,55 (6)					9,77 (12)
			7,46 (6)					
	Benzol		7,33 (6)					9,84 (12)
C 1	Chloroform		7,29 (6)					9,75 (12)
D 1	Benzol		7,30 (6)*		8,84 (3)*			9,77(6)
								9,72 (6)
E 1	Chloroform		7,20 (6)					9,76 (12)
E 2	Chloroform			6,93 (4)		8,41 (4)	9,11 (6)	9,76 (12)
	Benzol		7,28 (6)					9,71 (12)
F 1	Chloroform		7,14 (6)					9,80 (12)
								9,88 (6)
	Benzol		7,28 (6)					9,60 (6)
G 1								9,80 (6)
	Chloroform		7,23 (6)					9,64 (6)
K 1	Benzol		7,56 (12)					9,62 (24)
			7,50 (6)					9,70 (12)
L 1	Benzol		7,56 (9)					9,64 (12)

\* Dubletts, \*\* Tripletts, \*\*\* Multipletts.

Digitale Bibliothek Braunschweig  
Tabelle 3: Analytische Daten der neu dargestellten Verbindungen

Lfd. Nr.	Summenformel	ber gef.	Molgew.	% C	% H	% Cl	% N	% Si	% E1
I	$C_6 H_{20} N_2 Si_2$		176,14	40,85	11,43	—	15,88	31,84	
			178*	40,1	11,2	—	15,5	30,9	
II	$C_{10} H_{28} N_2 Si_2$		232,51	51,66	12,14	—	12,05	24,16	
			229*	50,35	12,28	—	11,85	23,7	
A 1	$C_{12} H_{23} BN_2 Si_2$		262,31	54,95	8,84	—	10,68	21,41	B 4,12
			262**	54,8	8,6	—	10,3	21,7	
B 1	$C_6 H_{18} Cl_2 N_2 Si_3$		273,39	26,35	6,64	25,93	10,24	30,85	
			272**	26,3	6,5	26,4	9,9	—	
B 2	$C_{10} H_{26} Cl_2 N_2 Si_3$		329,50	36,46	7,95	21,52	8,50	25,57	
			328**	36,7	7,9	21,3	8,8	25,2	
B 3	$C_8 H_{26} N_4 Si_3$		262,58	36,60	9,98	—	21,34	32,08	
			265*	36,4	9,7	—	20,9	—	
			317,89	22,67	5,71	22,30	8,81	17,67	Ge 22,83
C 1	$C_6 H_{18} C I_2 GeN_2 Si_2$		321*	22,7	5,7	21,9	9,1	—	
			318**						
D 1	$C_7 H_{21} N_2 PSi_2$		220,41	38,15	9,60	—	12,71	25,48	P 14,05
			214*	37,4	9,5	—	12,2	—	
			220**						
E 1	$C_6 H_{18} AsClN_2 Si_2$		284,77	25,31	6,37	12,45	9,84	19,72	As 26,31
			284**	25,6	6,3	12,5	9,8	20,0	
E 2	$C_{10} H_{26} AsClN_2 Si_2$		340,88	35,26	7,69	10,39	8,22	16,47	As 21,97
			340**	34,8	7,4	10,6	8,2	16,1	
F 1	$C_6 H_{18} ClN_2 SbSi_2$		331,58	21,73	5,47	10,68	8,45	16,94	Sb 36,71
			337*	21,6	5,7	10,9	8,4	—	
G 1	$C_6 H_{18} N_2 OSSi_2$		222,46	32,40	8,15	—	12,59	25,25	S 14,41
			219*	32,7	8,4	—	12,5	—	13,3
K 1	$C_{12} H_{36} N_4 Si_5$		376,88	38,25	9,61	—	14,87	37,61	
			376**	38,2	9,6	—	14,5	—	
L 1	$C_{13} H_{39} N_5 Si_5$		405,92	38,47	9,68	—	17,25	34,60	
			405**	38,3	9,6	—	17,1	—	

\* ebullioskopisch (in Diäthyläther; bei D 1 in Benzol); \*\* massenspektroskopisch



Die Verbindungen mit  $\text{ElCl}$ -Gruppierung im Ring können als Stammverbindungen für eine ganze Reihe von Abkömmlingen aufgefaßt werden. So sollte es leicht möglich sein, die Verbindung B 1 von  $(\text{me}_6 \text{Si}_2 \text{N}_2) \text{SiCl}_2$  aus in die Derivate mit einer  $-\text{SiH}_2$ ,  $-\text{SiR}_2$  ( $\text{R} = \text{me}$ ,  $\text{et}$ ,  $\text{pr}$  usw.),  $-\text{Si}(\text{OR})_2$ ,  $-\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  oder auch  $-\text{Si}(\text{NCO})_2$ -Gruppe zu überführen. Analoge Umsetzungen bei (C), (E) oder (F) lassen Dutzende neuer Verbindungen erwarten. Wir sind zur Zeit dabei, sie zu synthetisieren.

### 3. Zur Darstellung von Spiranen des Typs $\text{Si}_5\text{N}_4$ und $\text{Si}_5\text{N}_5$

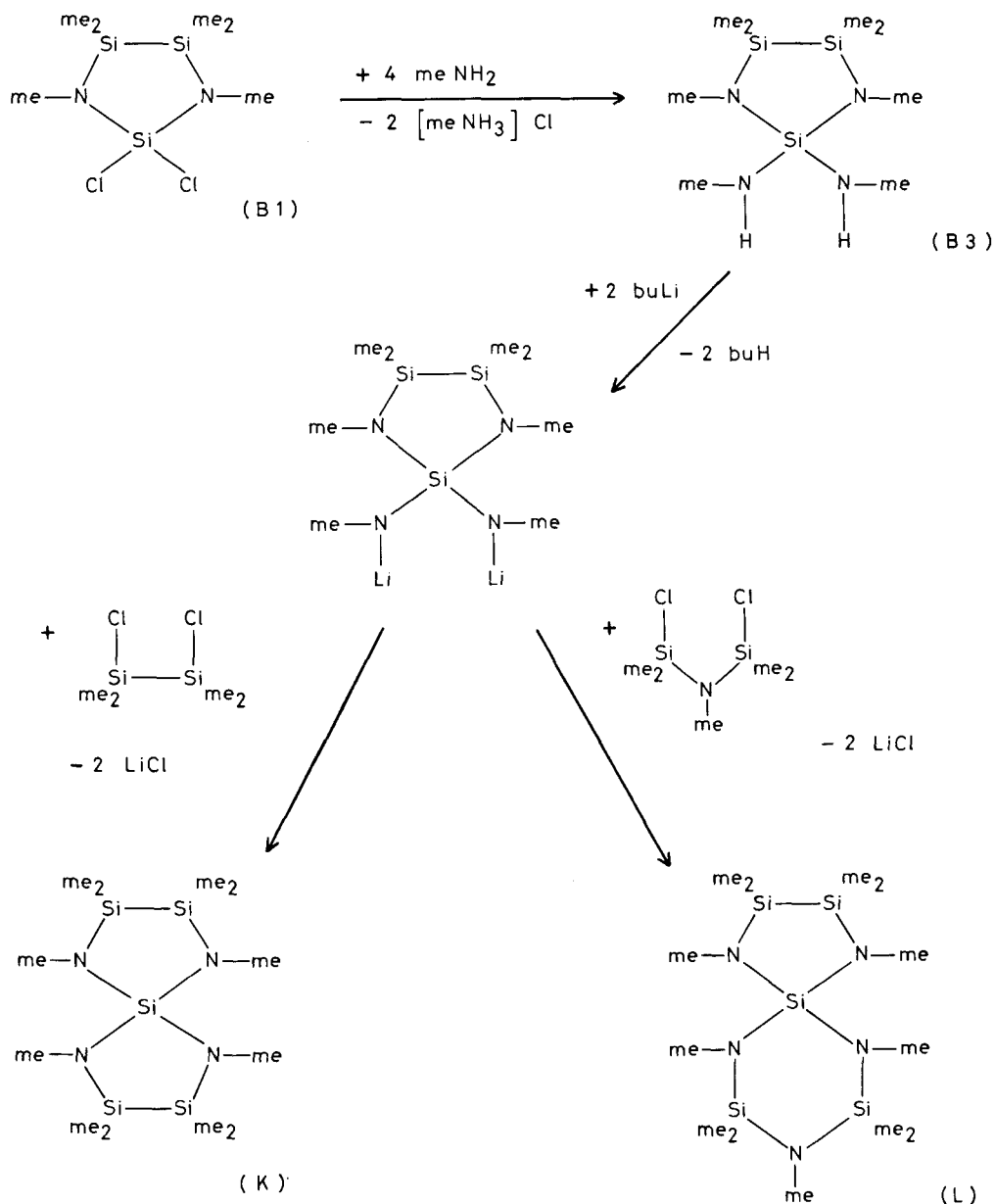
Weitere Möglichkeiten, von B 1 aus zu neuen Systemen zu gelangen, und zwar zu Spiranen, haben wir bereits realisiert. So reagiert diese Verbindung nach Schema 3 mit Methylamin in praktisch quantitativer Ausbeute zu B 3. Dieses läßt sich glatt mit Butyllithium metallieren. Weitere Umsetzung mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan (III) gibt das *Dodekamethyl-2.3.5.7.8.-pentasila-1.4.6.9.-tetrazaspiro[4.4]-nonan* (K), mit 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan (IV) das *Tridekamethyl-2.3.5.7.9.-pentasila-1.4.6.8.10.-pentaza-spiro[4.5]-dekan* (L).

#### Allgemeine Darstellung:

In einer wie zuvor beschriebenen Apparatur wird 0,01 Mol (2,7 g) B 1 in 50 ml Petroläther gelöst, auf  $-25^\circ$  gekühlt und hierin so lange unter Rühren Methylamin eingeleitet, bis sich eine klare zweite Phase  $[(\text{meNH}_3)\text{Cl} \text{ in } \text{meNH}_2]$  absetzt. Dann läßt man langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei überschüssiges Methylamin entweicht, filtriert vom Methylammoniumchlorid ab und zieht auch das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der verbleibende, schmalzartig wirkende Feststoff (B 3; 2,4 g = 0,009 Mol) wird in 20 ml Petroläther gelöst und bei  $20^\circ$  unter Rühren tropfenweise mit 0,018 Mol (8,3 g) einer 15prozentigen Lösung von Butyllithium in n-Hexan versetzt. Mit Beginn der Zugabe der zweiten Hälfte des Butyllithiums beginnt das zweifach lithiummetallierte Derivat von B 3 als schwachgelber Feststoff auszufallen. Man erwärmt nunmehr eine Stunde lang gelinde, verdünnt danach auf 90 ml mit Petroläther und verwendet die entstandene Lösung getrennt weiter.

a) Nach Kühlung auf  $0^\circ$  wird langsam eine Lösung von 1,3 g III in 20 ml Petroläther/Tetrahydrofuran (6:1) zugetropft. Eine Trübung durch ausfallendes  $\text{LiCl}$  ist früh erkennbar. Danach läßt man auf Raumtemperatur kommen, rührt zwölf Stunden weiter, erwärmt noch eine Stunde auf  $45^\circ \text{C}$  und filtriert nach Abkühlen über Natriumsulfat. Beim Einengen des Lösungsmittels kristallisiert (K) in schön ausgebildeten Kristallen aus.

b) Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 2 g IV in 20 ml PÄ/THF (6:1) zugetropft. Gegen Ende des Zutropfens trübt sich die Lösung zusehends, und nach ca. einer Stunde setzt sich ein Niederschlag von  $\text{LiCl}$  ab. Man rührt



Schema 3: Zur Synthese der beiden Spiransysteme (K) und (L)

zehn Stunden weiter, filtriert dann mehrmals über wasserfreiem Natriumsulfat, befreit das Filtrat vom Lösungsmittelgemisch und destilliert das verbleibende Öl im Feinvakuum. Die Fraktionierung ergibt (L), das in der Vorlage schmalzartig erstarrt, in bescheidener Ausbeute.

Beide Spiransysteme  $\text{Si}_5\text{N}_4$  und  $\text{Si}_5\text{N}_5$  waren bisher unbekannt. Während das [4.4]-Spiran (K) spröde, relativ hochschmelzende Kristalle ausbildet (Tab. 1) und sich gut aus Petroläther umkristallisieren läßt, ist das schwieriger darstellbare [4.5]-Spiran (L) in seinem schmalzartigen Aussehen und der hohen Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln — es ließ sich bisher nicht umkristallisieren — eher einem plastischen Kristallsystem zuzuordnen. Infolge ihres hydrophoben Mantels von Methylgruppen sind die beiden Substanzen kaum anfällig gegen Hydrolyse.

#### 4. Die Strukturaufklärung der neu dargestellten Verbindungen

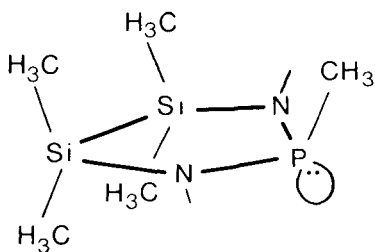
erfolgte auf verschiedenen Wegen. Vorausgeschickt wurden die *Elementaranalysen*, wobei in einigen Fällen alle (I, II, B 2), in den meisten Fällen alle bis auf eines und sonst zumindestens einige charakteristische Elemente bestimmt wurden (Tab. 3). In allen Fällen wurden die *Molekulargewichte* ermittelt, sei es ebullioskopisch in Diäthyläther, sei es massenspektroskopisch. Bei flüssigen Substanzen wie I und II wurden auch die *Molrefraktionen* nach Lorentz-Lorenz  $\text{MR}_L$  und nach Eisenlohr  $\text{MR}_E$  zur Bestätigung herangezogen (vgl. Kapitel 1).

Besonders aufschlußreich waren die *Protonenresonanzspektren*. Sie lieferten für die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen, je nach ihrer Bindung an andere Elemente, die charakteristischen chemischen Verschiebungen im erwarteten  $\tau$ -Bereich wie auch in der relativen Intensität (Tab. 2). Eindeutig auf eine  $\text{B-C}_6\text{H}_5$ -Gruppe wies das scharfe Singulett in A 1 bei  $\tau = 2,84$  ppm für die sonst stark aufgespaltenen Phenylprotonen hin. Im Falle des phosphorhaltigen Ringes D 1 waren die Signale für die  $\text{N-CH}_3$ - wie für die  $\text{P-CH}_3$ -Gruppe infolge Kopplung mit dem P-Atom aufgespalten. Daß in D 1 und in G 1 zwei Signale für die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen auftreten, läßt sich über die Planarität der Ringe und das verbliebene freie Elektronenpaar am P- wie am S-Atom deuten: die oberhalb der Ringebene stehenden Si-Methylgruppen sehen sich in gleicher Höhe mit der Methylgruppe des P bzw. mit dem O-Atom der SO-Gruppe, die unterhalb der Ringebene befindlichen aber stehen in beiden Fällen dem freien Elektronenpaar gegenüber (die N-Methylgruppen liegen in der Ringebene):

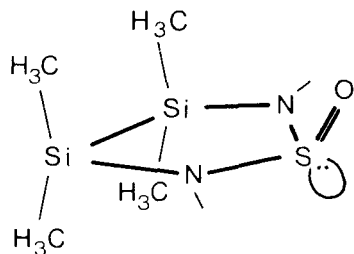
Weitere Strukturhinweise konnten den relativ einfachen *IR*- und *Raman-Spektren* entnommen werden, die hier aber nicht näher erläutert werden sollen.

Einen letzten Strukturhinweis gaben die *Massenspektren*. Infolge der Hydrolyseanfälligkeit der Substanzen waren sie nicht immer einwandfrei zu erhalten; sie zersetzten sich zum Teil bereits beim Transport in die Ionisationskammer. In

allen untersuchten Fällen wurde der Molpeak M erhalten (mit den Hauptisotopen; Tab. 3), und zwar im Einklang mit den berechneten Peaks für die jeweilige Isotopenverteilung. Als Basispeak trat oft das Fragment 159 auf, es ergibt sich leicht aus  $M - [\text{CH}_3 + \text{ElCl}_n]$  für (A) bis (G) mit R = me durch Abspaltung einer Si-Methylgruppe und des Elementchloridfragmentes.



(D1)



(G1)